

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-521860

(P2004-521860A)

(43) 公表日 平成16年7月22日(2004.7.22)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
A 61 K 7/11	A 61 K 7/11	4 C 0 8 3
C 0 8 L 33/08	C 0 8 L 33/08	4 J 0 0 2

審査請求 有 予備審査請求 有 (全 39 頁)

(21) 出願番号	特願2002-515211 (P2002-515211)	(71) 出願人	391023932
(86) (22) 出願日	平成13年7月12日 (2001.7.12)		ロレアル
(85) 翻訳文提出日	平成15年1月27日 (2003.1.27)		LOREAL
(86) 国際出願番号	PCT/IB2001/001568		フランス国パリ, リュ ロワイヤル 14
(87) 国際公開番号	W02002/009656	(74) 代理人	100064908
(87) 国際公開日	平成14年2月7日 (2002.2.7)		弁理士 志賀 正武
(31) 優先権主張番号	09/627,005	(74) 代理人	100108578
(32) 優先日	平成12年7月27日 (2000.7.27)		弁理士 高橋 昭男
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100089037
			弁理士 渡邊 隆
		(74) 代理人	100101465
			弁理士 青山 正和
		(74) 代理人	100094400
			弁理士 鈴木 三義

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アクリルエマルションを含む再整髪可能なヘアスタイリング組成物

(57) 【要約】

再整髪可能なヘアスタイリング組成物に関し、(a) n-ブチルアクリレートモノマーから誘導されるユニット、および (b) 2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、およびヒドロキシプロピルアクリレートモノマーから選択される少なくとも一つのものから誘導されるユニットを含む少なくとも一つのアクリルポリマーを、髪に適した化粧用媒体中に含み、再整髪可能効果を与えることを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】

(a) α -ブチルアクリレートモノマーから誘導されるユニット、および(b) 2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、およびヒドロキシプロピルアクリレートモノマーから選択される少なくとも一つのモノマーから誘導されるユニットを含む少なくとも一つのアクリルポリマーを、髪に適した化粧品用媒体中に含み、再整髪可能効果を与える、再整髪可能なヘアスタイリング組成物。

【請求項2】

(a) α -ブチルアクリレートモノマーから誘導されるユニット、および(b) 2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、およびヒドロキシプロピルアクリレートモノマーから選択される少なくとも一つのモノマーから誘導されるユニットを含む少なくとも一つのアクリルポリマーを含む少なくとも一つのエマルジョンを、髪に適した化粧品用媒体中に含み、再整髪可能効果を与える、請求項1記載の再整髪可能なヘアスタイリング組成物。

【請求項3】

少なくとも一つの付加的なポリマーをさらに含む、請求項1または2記載の組成物。

【請求項4】

前記少なくとも一つの付加的なポリマーが、アニオン性、カチオン性、両性、非イオン性および双性イオン性ポリマーから選択される、請求項3記載の組成物。

【請求項5】

前記(a)のユニットがポリマーの約50から約90重量%の量で存在し、かつ前記(b)のユニットがポリマーの約10から約50重量%の量で存在する、請求項1または2記載の組成物。

【請求項6】

前記少なくとも一つのアクリルポリマーが、少なくとも一つの共重合可能なモノマーから誘導されるユニットをさらに含む、請求項1または2記載の組成物。

【請求項7】

前記少なくとも一つの共重合可能なモノマーが、(i) アルキルアクリレートモノマー、(ii) 極性モノマー、および(iii) エチレン性不飽和フリーラジカル重合可能モノマーから選択される、請求項6記載の組成物。

【請求項8】

少なくとも一つの共重合可能なモノマーから誘導されるユニットが、ポリマーの約50重量%までの量で存在する、請求項6記載の組成物。

【請求項9】

前記少なくとも一つのエマルジョンが、少なくとも一つの多官能性架橋剤をさらに含む、請求項2記載の組成物。

【請求項10】

前記少なくとも一つのアクリルエマルジョンが、7以下のpHを有する、請求項2記載の組成物。

【請求項11】

前記少なくとも一つのアクリルエマルジョンが、約-100から約15℃の範囲のT_gを有する、請求項2記載の組成物。

【請求項12】

防腐剤、香料、UV遮蔽剤、活性ヘアケア剤、可塑剤、アニオン性、カチオン性、両性、非イオン性、および双性イオン性界面活性剤、シリコン流体のようなヘアコンディショニング剤、脂肪エステル、脂肪アルコール、長鎖炭化水素、皮膚軟化剤、潤滑剤、およびラノリン化合物のような浸透剤、タンパク質加水分解物、および他のタンパク質誘導体、染料、毛髪用染料、脱色剤、還元剤、pH調節剤、サンスクリーン剤、防腐剤、増粘剤、および香料から選択される、化粧品に慣例的な、少なくとも一つの他の成分をさらに含む、請求項1または2記載の組成物。

【請求項13】

(i) 請求項1ないし12のいずれか一項に記載の少なくとも一つの組成物であって、再整髪可能効果を与える組成物を含む液相を含むエアソール組成物；および少なくとも一つの噴射剤を収容する容器；および(ii) ディスペンサーを含む、エアソールデバイス。

【請求項14】

ヘアスタイル形成の前、最中、または後に、請求項1ないし12のいずれか一項に記載の組成物であって再整髪可能効果を与える組成物を、髪に適用することを含む、髪を化粧的に処理する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

10

【発明の属する技術分野】

本発明は、再整髪可能なヘアスタイリング組成物に関する。ヘアスタイルを固定することは、ヘアスタイリングにおいて重要な要素であり、既に行われた整髪を維持し、または同時に髪を整え、固定することに伴う。

【0002】

本発明によれば、用語「ヘアスタイリング組成物」は、ヘアスタイリングを行うために使用することのできるあらゆる種類のヘア組成物に関する。例えば、固定組成物、シャンプー、コンディショナー、パーマメントウェービング組成物、ヘアケア製品、ヘアトリートメント製品である。

【0003】

20

【従来の技術】

ヘアスタイルを整え、および／または維持するために化粧品市場で最も一般的なヘアスタイリング組成物は、通常アルコールまたは水をベースとする溶剤、および通常ポリマー樹脂である一以上の物質を含むスプレー組成物である。ポリマー樹脂の機能の一つは、髪と髪との連結を形成することであり、種々の化粧用アジュバントとの混合物において当該物質は固定剤とも呼ばれている。この溶液は、噴射剤によって加圧されている適当なエアソール容器、またはポンプフラスコのいずれかに、通常収容されている。

【0004】

他の既知のヘアスタイリング組成物は、スタイリングジェルおよびムースを含み、これらは一般に、髪にブラシをかけ、またはセットする前に、湿った髪に適用される。慣習的なエアソールラッカーとは対称的に、これらの組成物には、それらの適用前に成形された形に髪を固定できないという不都合がある。実際、これらの組成物は本質的に水性であり、それらの適用によって髪は湿り、従って、ヘアスタイルの最初の形を維持できない。従って、ヘアスタイルを整え、固定するためには、引き続きブラッシングおよび／または乾燥を行うことが必要である。かかるヘアスタイリング組成物の全てに、スタイリングおよび固定の作業を再び始めることなく、当初形成したヘアスタイル以外の望ましい形へと、ヘアスタイルを後から変更できないという同一の不都合がある。さらに、種々のストレスのもとで、ヘアスタイルは簡単に変更できない望ましくないパーマメントセットになる傾向がある。スタイリング過程においても、髪のとかし易さおよび柔らかい髪の雰囲気といったヘアコンディショニングの利点が望まれる。

30

【0005】

【発明が解決しようとする課題および課題を解決するための手段】

本発明の主題は、髪に適した化粧用媒体中に、(a) n-ブチルアクリレートモノマーから誘導されるユニットおよび(b) 2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、およびヒドロキシプロピルアクリレートモノマーから選択される少なくとも一つのモノマーから誘導されるユニットを含む少なくとも一つのアクリルポリマーを含む再整髪可能なヘアスタイリング組成物である。

【0006】

本発明の別の主題は、髪に適した化粧用媒体中に、(a) n-ブチルアクリレートモノマーから誘導されるユニット、および(b) 2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒド

40

50

ロキシエチルメタクリラート、およびヒドロキシプロピルアクリラートモノマーから選択される少なくとも一つのものから誘導されるユニットを含む少なくとも一つのアクリルポリマーを含む少なくとも一つのエマルジョンを含む再整髪可能なヘアスタイリング組成物である。

【0007】

用語「再整髪可能な (restorable)」ヘアスタイリング組成物は、新たな物質または熱を加えることなく、元に戻すまたは変更することのできるスタイリングを提供するヘアスタイリング組成物を意味する。例えば、垂れ下がりまたはセットの崩れ (髪の流れ) の際に、ヘアスタイルを元に戻すまたは変更するために、水または任意の形態の固定剤のような新たな物質、または熱を何も必要としない。このように、「再整髪可能な」効果を提供することは、新たな物質または熱を加えることなく、元に戻すまたは変更することのできるヘアスタイリングを提供することを意味する。当該組成物の効力は、10から24時間ほどと長く持続し、持ちの良いスタイリング効果をもたらす。再整髪可能であることと同義とし得る別の用語は、復帰可能 (repositionable)、再生可能 (remoldable)、スタイル変更可能 (restyleable)、および改変可能 (remodelable) であることを含む。

【0008】

ここで使用される用語、「エマルジョン」は、懸濁状態に維持された二つ以上の混合することのできない液体の安定した混合物を意味する。全てのエマルジョンは、連続相および分散相を含む。

【0009】

ここで使用される用語、多官能性架橋剤は、1より大きい、例えば、1.8より大きい、およびさらに約2.0以上といった、平均的官能性を有する架橋剤を意味する。しかし、平均的官能性は、約6より小さく、例えば約4より小さく、およびさらに約3以下ある。

【0010】

本発明のある実施態様において、少なくとも一つのエマルジョンは、(a) 約50から約90重量%、例えば約70から約90重量%といった、n-ブチルアクリラートモノマーから誘導されるユニット、および (b) 約10から約50%、例えば約10から約30重量%といった、2-ヒドロキシエチルアクリラート、2-ヒドロキシエチルメタクリラート、およびヒドロキシプロピルアクリラートモノマーから選択される少なくとも一つのものから誘導されるユニットを含む少なくとも一つのアクリルポリマーを含む。

【0011】

ある実施態様において、少なくとも一つのエマルジョンは、少なくとも一つの共重合可能なモノマーから誘導されるユニットを約50重量%までさらに含む、少なくとも一つのアクリルポリマーを含む。少なくとも一つの共重合可能なモノマーは、(i) アルキルアクリラートモノマー、(ii) 極性モノマー、および (iii) エチレン性不飽和フリーラジカル重合可能モノマーから選択されてもよい。アルキルアクリラートモノマーは、メチルメタクリラート、イソボルニルアクリラート、エチルアクリラート、メチルアクリラート、イソオクチルアクリラート、2-エチルヘキシルアクリラートおよびそれらの混合物を含んでもよい。別の実施態様において、共重合可能なアルキルアクリラートモノマーから誘導されるユニットは、約30重量%までの範囲で存在する。有用な極性モノマーはアクリル酸；メタクリル酸；イタコン酸；N-ビニルピロリドン；N-ビニルカプロラクタム；N,N-ジメチルアクリルアミドおよびN-オクチルアクリルアミドのような置換されたアクリルアミド (メタクリルアミド)；ジメチルアミノエチルメタクリラート；アクリロニトリル；2-カルボキシエチルアクリラート；マレイン酸無水物；およびそれらの混合物を含む。有用な極性モノマーの別の例は、Sartomer Co. より入手可能なCD553という商品名のメトキシポリエチレングリコール550モノアクリラートである。有用なエチレン性不飽和フリーラジカル重合可能モノマーは、スチレン、およびビニルアセタート、ビニルプロピオナートのようなC1-C4ビニルエステル、および

それらの混合物を含む。さらに別の実施態様において、共重合可能なエチレン性不飽和フリーラジカル重合可能モノマーから誘導されるユニットは、約30重量%までの範囲で存在する。

【0012】

多官能性架橋剤が、もし含まれるならば、アクリルポリマーのモノマー成分と共重合可能であってもよく、または重合したラテックス産物に添加されてもよい。共重合可能な架橋剤の例は、ジビニルベンゼン：1、2-エチレングリコールジアクリラート、1、4-ブタンジオールジアクリラート、1、6-ヘキサジオールジアクリラート、1、8-オクタンジオールジアクリラート、および1、12-ドデカンジオールジアクリラートから選択されるようなアルキルジアクリラート；トリメチロールアロパントリアクリラートおよびペンタエリトリールテトラアクリラートのようなアルキルトリアクリラートおよびテトラアクリラート；4-アクリルオキシベンゾフェノンのようなモノエチレン性不飽和芳香族ケトン；およびそれらの混合物から選択される共重合可能な架橋剤を含むが、それらに限定されない。ある実施態様において、共重合可能な架橋剤は、1、6-ヘキサジオールジアクリラートである。

【0013】

後添加 (Post-additive) の架橋剤も使用してもよい。後添加の架橋剤の例は、1、1'-(1、3-フェニレンジカルボニル)ビス[2-メチルアジリジン]、2、2、4-トリメチルアジボイルビス[2-エチルアジリジン]、1、1'-アゼラオイルビス[2-メチルアジリジン]、および2、4、6-トリス(2-エチル-1-アジリジニル)-1、3、5-トリアジンのような多官能性アジリジンアミド；および銅、亜鉛、ジルコニウム、およびクロムのような金属イオン架橋剤を含むが、それらに限定されない。ある実施態様において、金属イオン架橋剤は、商品名TYZORで市販され、E. I. du Pont de Nemours Co. より商業上入手可能なオルトチタン酸のキレート化したエステルから選択される。別の実施態様において、TYZORは、チタンアセチルアセトナートであるTYZOR AAである。

【0014】

架橋剤は、使用時に、(a) および (b) のモノマーおよび、存在する場合には共重合可能なモノマーの100重量部をベースとする共重合可能なエマルジョン混合物の、約10重量部まで、典型的には約0.1から約2重量部を含む。

【0015】

本発明のアクリルエマルジョンを調製するのに有用な水溶性および油溶性の開始剤は、熱にさらした際に、n-ブチルアクリレートモノマー、ヒドロキシアルキルアクリラート(メタクリラート)モノマー、および任意のコモノマーおよび架橋剤成分の共重合を起こすフリーラジカルを生成する開始剤である。ある実施態様においては、水溶性の開始剤が好ましい。適切な水溶性の開始剤は、カリウム過硫酸塩、アンモニウム過硫酸塩、ナトリウム過硫酸塩、およびそれらの混合物；上記過硫酸塩の反応産物のような酸化還元開始剤およびメタ重亜硫酸ナトリウムおよび重亜硫酸ナトリウムから選択されるような還元剤；および4、4'-アソビス(4-シアノ吉草酸)およびその可溶性塩(例えばナトリウム、カリウム)から選択されるものを含むが、それらに限定されない。別の実施態様において、水溶性の開始剤はカリウム過硫酸塩である。

【0016】

適切な油溶性開始剤は、VAZO 64(2、2'-アソビス(イソブチロニトリル)およびVAZO 52(2、2'-アソビス(2、4'-ジメチルペンタンニトリル))、(両者はE. I. du Pont de Nemours Co. より入手可能である)のようなアソ化合物；およびベンゾイル過酸化物、ラウロイル過酸化物のような過酸化物、およびそれらの混合物から選択されるものを含むが、それらに限定されない。ある実施態様において、油溶性熱的開始剤は(2、2'-アソビス(イソブチロニトリル))である。使用時に、開始剤は、全ての共重合可能な混合物の100重量部をベースとして、約0.05から約1重量部、また約0.1から約0.5重量部を含んでもよい。

【0017】

共重合可能な混合物は、鎖転移剤を任意にさらに含んでもよい。有用な鎖転移剤の例は、炭素テトラブロマイド (carbon tetrabromide)、アルコール、メルカフタン、およびそれらの混合物から選択されるものを含むが、それらに限定されない。ある実施態様において、鎖転移剤は、イソオクチルチオグリコラートおよび炭素テトラブロマイドから選択される。エマルジョン混合物は、全ての共重合可能な混合物の100重量部をベースとして、約0.5重量部まで、一般には約0.01重量パーセントから約0.5重量部まで、もし使用するならば、約0.05重量部から約0.2重量部までを含んでもよい。

【0018】

エマルジョン技法を介した重合は、乳化剤（これは乳化剤 (emulsifying agent) または界面活性剤とも称されてもよい）の存在を要してもよい。本発明にとって有用な乳化剤は、アニオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤、およびそれらの混合物から選択される乳化剤を含む。

【0019】

有用なアニオン性界面活性剤は、その分子構造が、約C6-から約C12-のアルキル、アルキルアリール、および/またはアルケニル基から選択される少なくとも一つの疎水性の部分、およびスルファート、スルホナート、ホスファート、ポリオキシエチレンスルファート、ポリオキシエチレンスルホナート、ポリオキシエチレンホスファート等、およびかかる基の塩から選択される少なくとも一つのアニオン性基を含むものを含むが、それらに限定されない。前記塩は、アルカリ金属塩、アンモニウム塩、第三級アミノ塩等から選択される。有用なアニオン性界面活性剤の代表的な商業的な例は、POLYSTEP B-3としてStepan Chemical Co. より入手可能なラウリル硫酸ナトリウム；POLYSTEP B-12としてStepan Chemical Co. より入手可能なラウリルエーテル硫酸ナトリウム；SIPONATE DS-10としてRhone-Poulencより入手可能なドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム；およびMAXON SAM-211としてPPG Industriesより入手可能なアルキレンポリアルコキシアノモニウムスルファートを含む。

【0020】

有用な非イオン性界面活性剤は、その分子構造が、有機脂肪族またはアルキル芳香族疎水性部分とエチレンオキシドのような親水性アルキレンオキシドとの縮合産物を含むものを含むが、それらに限定されない。有用な非イオン性界面活性剤のHLB（親水性-脂肪親和性バランス）は、約10以上、約10から約20である。界面活性剤のHLBは、界面活性剤の親水性（水に親しむまたは極性）基および脂肪親和性（油に親しむまたは非極性）基の大きさおよび強度のバランスの表れである。本発明に有用な非イオン性界面活性剤の商業的な例は、それぞれIGEPAL CAまたはCOシリーズとしてRhône-Poulencより入手可能なノニルフェノキシまたはオクチルフェノキシポリ（エチレンオキシ）エタノール；TERGITOL 15-SシリーズとしてUnion Carbideより入手可能なC11-C15第二級アルコールエトキシラート；および界面活性剤のTWEENシリーズとしてICI Chemicalsより入手可能なポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステルを含むが、それらに限定されない。

【0021】

ある実施態様において、本発明のエマルジョン重合は、アニオン性界面活性剤の存在下で実行される。乳化剤の濃度の有用な範囲は、全てのモノマーの全重量をベースとして、約0.5から約8重量パーセント、好ましくは約1から約5重量パーセントである。

【0022】

本発明のアクリルエマルジョンはまた、一以上の慣用的な添加物を含んでもよい。好ましい添加物は、可塑剤、染料、充填剤、酸化防止剤、およびUV安定剤を含む。かかる添加物は、組成物の再整髪可能な特性に不利な影響を与えなければ、使用することができ。

【0023】

10

20

30

40

50

ある実施態様において、本発明のアクリルエマルションは、半連続的なエマルションの重合プロセスによって調製される。当該プロセスにおいて、フラスコを脱イオン（DI）水、界面活性剤、*n*-ブチルアクリレートモノマー、ヒドロキシアルキルアクリレート（メタクリレート）（*b*）モノマー、および共重合可能なモノマー、多官能性架橋剤、鎖転移剤、PH調節剤、および他の添加剤のような任意の成分を含むシード（Seed）モノマー混合物で満たす。当該混合物を攪拌し、窒素アランケットのような不活性雰囲気下で加熱する。当該混合物が、誘導温度、一般に約50℃から約70℃に達した際、第一開始剤を、重合を起こすために添加し、当該反応が発熱を可能にする。シード反応の完了後に、バッチの温度はその後、約70℃から約85℃のフィード反応温度に上昇する。フィード反応温度において、DI水、界面活性剤、*n*-ブチルアクリレートモノマー、ヒドロキシアルキルアクリレート（メタクリレート）（*b*）モノマー、および共重合可能なモノマー、多官能性架橋剤、鎖転移剤、および他の添加剤のような任意の成分を含むモノマープレエマルションを、攪拌したフラスコに、一般に2から4時間に渡って添加し、その間温度を維持する。フィード反応の最後に、使用するならば、第二の開始剤を反応物に添加して、ラテックス中の残りのモノマーをさらに低減させる。さらに1時間加熱後、混合物を室温（約23℃）に冷却し、ラテックスを評価のために集める。

10

【0024】

この方法を使用して調製したラテックスのPHは、一般に約2から約3である。ラテックスの酸性度は、塩基性溶液（例えば、水酸化ナトリウム、水酸化アンモニウム等）または緩衝液（例えば重炭酸ナトリウム等）のようなPH調節剤を使用して、ラテックス形成後に、より少ない酸性濃度へと変更できる。ある実施態様においては、PHは7以下である。別の実施態様において、PHは2から6の範囲である。

20

【0025】

本発明のある実施態様において、アクリルポリマーは、エマルションおよび/または組成物において中和してもよい。適切な中和剤は、アミノメチルアロパノール、水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウム、第一級、第二級および第三級アミン、アンモニアゴム、それらの誘導体およびそれらの組合せのような、有機、無機、および有機無機ベースから選択されてもよい。

【0026】

本発明のある実施態様は、髪に適した化粧品用媒体中に、少なくとも一つのアクリルポリマーを含む少なくとも一つのエマルションを含む再整髪可能なヘアスタイリング組成物であって、繊維への適用および乾燥後にスタイリング物質をもたらす組成物を提供する。

30

【0027】

本発明のさらなる主題は、髪を処理する方法を提供することであり、本発明にかかる組成物を、ヘアスタイル形成の前、最中、または後に髪に適用することの特徴とする。

【0028】

本発明の別の実施態様において、アクリルは約-100から約15℃の範囲のガラス転移温度（T_g）を有する。本発明によると、アクリルのT_gは、基体へのアクリルエマルションの適用および乾燥の後に得られる。ガラス転移温度は、示差走査熱量測定法（DSC）によって測定される。

40

【0029】

本発明にかかる組成物は、防腐剤；香料；UV遮蔽剤；活性ヘアケア剤；可塑剤；アニオン性、カチオン性、両性、非イオン性、および双性イオン性界面活性剤；ヘアコンディショニング剤、例えばシリコーン流体、脂肪エステル、脂肪アルコール、長鎖炭化水素、皮膚軟化剤、潤滑剤、およびラノリン化合物のような浸透剤、タンパク質加水分解物、および他のタンパク質誘導体；アニオン性、カチオン性、両性、非イオン性、および双性イオン性ポリマー；染料；毛髪用染料；漂白剤；還元剤；PH調節剤；サンスクリーン剤；防腐剤；増粘剤；および香料から選択される、化粧品に慣例的な、少なくとも一つの他の成分を含んでもよい。

【0030】

50

化粧的に許容できる適切な媒体は、選択される適用方法に適合する。媒体は、好ましくは適切な溶剤を含み、それにゲル化剤、フォーミング剤、およびシリコンのような添加剤を添加してもよい。

【0031】

当業者であれば、その再整髪可能なヘアスタイリング特性に不利または実質的に不利な影響を及ぼさないように、媒体の成分のような、本発明にかかる組成物における付加的な成分およびそれらの量を選択する方法を理解しているであろう。

【0032】

本発明にかかる組成物は、気化可能な組成物、ムース、ジェル、またはローションの形態を含む、髪への適用に適した、従来技術から公知のあらゆる形態で提供することができる。

10

【0033】

当該組成物は、シャンプー、ヘアリンス、パーマネントウェービング組成物、ウェービング組成物、髪染料組成物、髪をストレートにする組成物、髪固定産物、ヘアスタイリングジェル産物（製品）、髪染色処理の前または後に使用する産物、パーマネントウェービング処理の前または後に使用する産物、髪をストレートにする組成物、髪をストレートにする処理の前または後に使用する産物、および固定フォームを含むが、これらに制限されないあらゆる慣例的な形態をとってもよい。

【0034】

本発明にかかる組成物は、例えばポンプによって気化可能であってもよく、加圧されたエアソール組成物であってもよい。それは、エアソール組成物を気化させるノズルを含む、分配用ヘッド部によって制御される分配バルブによって気化可能であってもよい。本発明にかかる気化可能な組成物は適切な溶剤を含む。都合よく、適切な溶剤は、水および低級アルコールから選択される少なくとも一つの溶剤を含む。本発明によると、用語、低級アルコールはC1-C4脂肪族アルコール、好ましくはエタノールを意味する。

20

【0035】

本発明にかかる気化可能な組成物がエアソール組成物である場合、それは付加的に適切な量の噴射剤を含む。噴射剤は、エアソール組成物の調製に通常使用される、圧縮または液化した気体を含む。適切な気体は、圧縮した空気、二酸化炭素、窒素、およびジメチルエーテル、フッ素化したまたはフッ素化していない炭化水素、およびそれらの混合物のような、組成物において可溶性またはそれ以外の気体を含む。

30

【0036】

本発明は、一方で適切な媒体中に上記の少なくとも一つのヘアスタイリング物質を含む液相（または液分）を、そして他方で噴射剤を含むエアソール組成物を含む容器、および前記エアソール組成物を分配するディスペンサーを含むエアソールデバイスをさらに提供する。

【0037】

本発明はさらに、クラチン繊維、特に髪を処理する方法を提供し、ここで上記の本発明にかかる組成物はヘアスタイル形成の前、最中、または後に髪に適用される。

【0038】

本発明にかかる組成物は、髪をすすぐ、またはすすがないものとすることができる。

40

【0039】

本発明はさらに、化粧用の再整髪可能なヘアスタイリング製剤における、またはその調製における、上記組成物の使用を提供する。

【0040】

本発明にかかる組成物は、気化可能な組成物、ムース、ジェル、またはローションの形態を含む、髪への適用が適切な従来技術より公知のあらゆる形態で提供できる。

【0041】

アクリルエマルジョンが再整髪可能なヘアスタイリング組成物を提供できるかどうかの決定は、*in vivo*試験によって調べることができる。特に、組成物は、アクリルエマ

50

ルションおよび化粧的に許容できる媒体を含んで調製される。当該媒体は、例えば、水、エタノールのような低級アルコール、およびそれらの混合物から選択されてもよい。当該組成物は、一般に約1重量%から約12重量%の活性物質を含む。当該組成物は、ローションを含む、上記に示されたあらゆる形態をとってもよい。

【0042】

当該組成物がローションの形態をとる場合、例えば、*in vivo*試験は次のとおりに行われる。モデルの髪を洗浄し、二つの対称的な部分、右側および左側に分ける。前記組成物をモデルの頭の片側に適用し、一方、対照用の組成物を頭の他方の側に適用する。対照用の組成物は、例えば、水、現存する商業的製品、または研究中の他の組成物から選択してもよい。美容師が、頭の両側を乾かし、かつスタイリングする。頭の二つの側面を、スタイリング効果、化粧特性、および再整髪可能な効果に関して別々に評価する。例えば、乾燥後、最初のスタイルを取り去るために種々の方向で髪にブラシをかける。その後、最初のスタイルを取り戻すように、髪にブラシをかける。組成物が再整髪可能なヘアスタイリング組成物がどうかを決定するために、スタイルを取り去り、スタイルを取り戻し、スタイルを取り戻す結果を評価する過程を、少なくとも一回以上繰り返す。再整髪可能なヘアスタイリング組成物は、(1)当初のヘアスタイルがブラシをかけた後に取り戻されることを可能にし、かつ(2)ブラシをかけた後に取り戻されるのでもよいが、ブラシをかけた後に新しいヘアスタイルを創作することを可能にする。評価される組成物が、シャンプーまたはコンディショナーのような別の形態をとる場合には、*in vivo*試験は当業者によって適切に変更することができる。

【0043】

当業者であれば、全ての製剤が、*in vivo*試験中にあらゆる髪の種類に再整髪可能な効果を付与するのではないことを認識するであろうし、および長さ(短いか長い)、直径(細いか太いか)、構造(巻き毛かストレート)、状態(油っぽい、乾いている、または普通)：および髪が着色、脱色、パーマ、ストレートかどうか等の、髪の様々なパラメーターを考慮して、再整髪可能なヘアスタイリング組成物を製剤化および評価する方法を理解できるであろう。かくして、*in vivo*試験は10から20の異なる個体の試験を要するかもしれない。

【0044】

本発明は、以下の、本発明にかかる組成物の有利な実施態様を構成する非限定的な実施例によっていっそう明らかに理解されるであろう。

【0045】

【実施例】

本発明にかかる髪用組成物を種々のアクリルエマルションを用いて生成した。

【0046】

1) アクリルエマルションの調製

実施例1:

38.40グラムのn-ブチルアクリレート(BA)、7.68グラムの2-ヒドロキシエチルアクリレート(HEA)、5.12グラムのメチルメタクリレート(MMA)、37.4グラムのDI水および0.5グラムのRHODACAL DS-10(Rhone-Poulencより商業上入手可能なドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム界面活性剤)を、2000mlの反応器に添加した。当該混合物を室素中で攪拌し、4回ガス抜きした。温度は60℃まで上昇させ、1.29グラムのカリウム過硫酸塩開始剤を添加した。当該反応混合物を、その後70℃まで加熱し、シード反応を完了するために、この温度で20分間維持した。反応温度をさらに80℃まで高めた。80℃で、あらかじめ乳状化したモノマー混合物を、反応器に2時間注ぎ込んだ。このあらかじめ乳状化した混合物は、345.6グラムのBA、69.12グラムのHEA、46.08グラムのMMA、208グラムのDI水および5.29グラムのRHODACAL DS-10を含んでいた。モノマー混合物の注入後、反応を80℃でさらに60分間継続した。

【0047】

実施例 2 :

2000 ml の反応器に、37.0 グラムの n-ブチルアクリレート (BA)、7.68 グラムの 2-ヒドロキシエチルアクリレート (HEA)、10.24 グラムのメチルメタクリレート (MMA)、374 グラムの DI 水および 0.5 グラムの RHODACAL DS-10 (Rhône-Poulenc より商業上入手可能なドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム界面活性剤) を添加した。当該混合物を窒素下で攪拌し、4 回ガス抜きした。温度は 60℃ まで上昇し、1.29 グラムのカリウム過硫酸塩開始剤を添加した。当該反応混合物を、その後 70℃ まで加熱し、シード反応を完了するために、この温度で 20 分間維持した。反応温度をさらに 80℃ まで高めた。80℃ で、あらかじめ乳状化したモノマー混合物を、反応器に 2 時間注ぎ込んだ。このあらかじめ乳状化した混合物は、295.8 グラムの BA、69.12 グラムの HEA、92.16 グラムの MMA、208 グラムの DI 水および 5.29 グラムの RHODACAL DS-10 を含んでいた。モノマー混合物の注入後、反応を 80℃ でさらに 60 分間継続した。

10

【0048】

2) ヘアスタイリング組成物の調製

ムースまたはローションの形態の本発明にかかる四つのヘアスタイリング組成物を、以下に記載する成分および重量パーセントの量を使用して調製した。二つのうち一つの対照用の組成物を頭の一方に適用し、かつ、試験組成物を頭の他方に適用して、試験を数人のモデルで行った。組成物は、シャンプー後の湿った髪に適用した。一部のケースで、組成物を適用後にすすぎ落とした。その後、髪を乾かし、ブラシをかけ、評価した。

20

対照 1 :

AQ1850

4% 活性物質

エタノール

20%

水

全体を 100% とする量

対照 2 :

水

100%

製剤 A :

実施例 1

4% 活性物質

水

全体を 100% とする量

【0049】

製剤 A および対照 1 は、適用後すすぎ落とさなかった。製剤 A は、良好な化粧特性（心地よい感触を有する柔らかい髪）を備え、対照よりもいっそう望ましいヘアスタイリングおよび再整髪可能な効果を与えた。

30

【0050】

製剤 B :

実施例 2

8% 活性物質

水

全体を 100% とする量

製剤 B および対照 2 は、適用後すすぎ落とした。製剤 B は、非常に良好な化粧特性（心地よい感触を有する柔らかい髪）を備え、対照よりも望ましいヘアスタイリングおよび再整髪可能な効果を与えた。

40

【0051】

製剤 C :

実施例 1

8% 活性物質

水

全体を 100% とする量

製剤 C および対照 1 は、適用後すすぎ落とした。製剤 C は、非常に良好な化粧特性（心地よい感触を有する柔らかい髪）を備え、対照よりもいっそう望ましいヘアスタイリングおよび再整髪可能な効果を与えた。

【0052】

製剤 D :

実施例 1

1% 活性物質

50

水

全体を100%とする量

製剤Dおよび対照1は、適用後すすぎ落とさなかった。製剤Dは、非常に良好な化粧特性（心地よい感触を有する柔らかい髪）を備え、対照よりもいっそう望ましい再整髪可能な効果を与えた。

【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
7 February 2001 (07.02.2001)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/09656 A2

- (51) International Patent Classification: A61K 7/08 (81) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GR, GN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, IT, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TK, TL, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (71) International Application Number: PCT/FR01/01568
- (72) International Filing Date: 12 July 2001 (12.07.2001)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data: 09627/00 27 July 2000 (27.07.2000) US
- (73) Applicant: L'OREAL (PRL/FR); 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).
- (74) Inventors: ROLLAT-CORVOL, Isabelle; 9, rue Marcel Karmel, F-75017 Paris (FR); SAMADI, Henri; 14, rue de Cuvier, F-91170 Brunoy (FR).
- (74) Agent: BOURDEAU, Françoise; L'Oréal/C.P.L., 6, rue Bertrand-Sacchi, F-92543 Cligny Cedex (FR).
- (84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, NZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NI, SN, TD, TO).
- Published: without international search report and to be republished upon receipt of this report
- For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guide once Forces on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

WO 02/09656 A2

(54) Title: RESHAPABLE HAIR STYLING COMPOSITION COMPRISING ACRYLIC EMULSIONS

(57) Abstract: A reshapable hair styling composition comprising, in a cosmetic vehicle appropriate for hair, at least one emulsion comprising at least one acrylic polymer comprising: (a) units derived from a butyl acrylate monomers and (b) units derived from at least one monomer chosen from 2-hydroxy ethyl acrylate, 2-hydroxy ethyl methacrylate, and hydroxy propyl acrylate monomers.

WO 02/04456

PCT/JP01/01568

RESHAPABLE HAIR STYLING COMPOSITION
COMPRISING ACRYLIC EMULSIONS

- 5 The present invention relates to a reshapable hair styling composition.
- Fixing the hairstyle is an important element in hair styling, and involves maintaining a
shaping that has already been carried out, or in simultaneously shaping and fixing the
hair.
- In accordance with the invention, the term "hair styling composition" relates to
10 any kind of hair composition that can be used to effect hair styling, for example fixing
compositions, shampoos, conditioners, permanent waving compositions, hair care
products, and hair treatment products.
- The most prevalent hair styling compositions on the cosmetic market for
shaping and/or maintaining the hairstyle are spray compositions comprising a
15 solution, usually alcohol- or water-based, and one or more materials, generally
polymer resins. One of the functions of polymer resins is to form links between the
hairs, these materials also being called fixatives, in a mixture with various cosmetic
adjuvants. This solution is generally packaged either in an appropriate aerosol
container, which is pressurized with the aid of a propellant, or in a pump flask.
- 20 Other known hair styling compositions include styling gels and mousses, which
are generally applied to the wetted hair before brushing or setting it. In contrast to
the conventional aerosol lacquers, these compositions have the disadvantage that
they do not allow the hair to be fixed in a shape created before their application. In

WO 02/09456

PCT/1881/01568

fact, these compositions are essentially aqueous and their application wets the hair and is therefore unable to maintain the initial shape of the hairstyle. In order to shape and fix the hairstyle, therefore, it is necessary to carry out subsequent brushing and/or drying. Such hair styling compositions all have the same disadvantage that they do not allow the hairstyle to be later modified to a desired shape, which is other than that formed initially, without starting the styling and fixing operations again. Moreover, under various kinds of stress, the hairstyle has a tendency to take on an undesirable permanent set, which cannot easily be modified. Also in the styling process, one desires hair conditioning benefits, such as ease of combing and soft hair feel appearance.

A subject of the invention is a reshapable hair styling composition comprising, in a cosmetic vehicle appropriate for hair, at least acrylic polymer comprising: (a) units derived from n-butyl acrylate monomers and (b) units derived from at least one monomer chosen from 2-hydroxy ethyl acrylate, 2-hydroxy ethyl methacrylate, and hydroxy propyl acrylate monomers.

Another subject of the invention is a reshapable hair styling composition comprising, in a cosmetic vehicle appropriate for hair, at least one emulsion comprising at least one acrylic polymer comprising: (a) units derived from n-butyl acrylate monomers and (b) units derived from at least one monomer chosen from 2-hydroxy ethyl acrylate, 2-hydroxy ethyl methacrylate, and hydroxy propyl acrylate monomers.

WO 02/04646

PCT/IB01/01568

The term "reshapable" hair styling composition means a hair styling composition providing hair styling that can be restored or modified without new material or heat being applied. For example, in order to restore or modify the hairstyle in case of drooping or loss of setting (dishevelment), no new materials, such as water or any form of fixing agent, or heat are required. Thus, to provide a "reshapable" effect means to provide a hair styling that can be restored or modified without new material or heat being applied. The efficacy of the composition can be long lasting, such as 10-24 hours, giving rise to a durable styling effect. Other terms, which may be synonymous with reshapable, include repositionable, remoldable, restyleable, and remodelable.

As used herein, the term "emulsion" means a stable mixture of two or more immiscible liquids held in suspension. All emulsions comprise a continuous phase and a disperse phase.

As used herein, the term polyfunctional crosslinking agent means a crosslinking agent having an average functionality greater than 1, such as greater than 1.8, and further such as about 2.0 or greater. But the average functionality is less than about 6, such as less than about 4, and further such as about 3 or less.

In one embodiment of the invention, the at least one emulsion comprises at least one acrylic polymer comprising: (a) about 50 to about 90% by weight, such as about 70 to about 90% by weight units derived from n-butyl acrylate monomers and (b) about 10 to about 50%, such as about 10 to about 30% by weight of units derived

WO 02/09456

PCT/IB98/01568

from at least one monomer chosen from 2-hydroxy ethyl acrylate, 2-hydroxy ethyl methacrylate, and hydroxy propyl acrylate monomers.

- In one embodiment the at least one emulsion comprises at least one acrylic polymer further comprising up to about 50% by weight units derived from at least one co-polymerizable monomer. The at least one co-polymerizable monomer may be chosen from (i) alkylacrylate monomers, (ii) polar monomers and (iii) ethylenically unsaturated free radically polymerizable monomers. Alkylacrylate monomers may include methyl methacrylate, isobornyl acrylate, ethyl acrylate, methyl acrylate, isooctylacrylate, 2-ethyl hexyl acrylate and mixtures thereof. In another embodiment, units derived from the co-polymerizable alkylacrylate monomers are present in the range of up to about 30% by weight. Useful polar monomers include acrylic acid; methacrylic acid; itaconic acid; N-vinyl pyrrolidone; N-vinyl caprolactam; substituted (meth)acrylamides, such as N,N-dimethyl acrylamides and N-octylacrylamide; dimethylaminoethyl methacrylate; acrylonitrile; 2-carboxyethyl acrylate; maleic anhydride; and mixtures thereof. Another example of useful polar monomers is methoxypolyethylene glycol 550 monoacrylate available from Sartomer Co. under the tradename CD553. Useful ethylenically unsaturated free radically polymerizable monomers include styrene and C1 -C4 vinyl esters such as vinyl acetate, vinyl propionate, and mixtures thereof. In yet another embodiment, the units derived from the co-polymerizable ethylenically unsaturated free radically polymerizable monomers are present in the range up to about 30% by weight.

W/O 02/09/96

PCT/IB98/01568

Polyfunctional crosslinking agents, if included, may be copolymerizable with the monomeric components of the acrylic polymer or may be added to the polymerized latex product. Examples of copolymerizable crosslinking agents include but are not limited to those chosen from divinylbenzene; alkyl diacrylates such as those chosen from 1,2-ethylene glycol diacrylate, 1,4-butanediol diacrylate, 1,6-hexanediol diacrylate, 1,8-octanediol diacrylate, and 1,12-dodecanediol diacrylate; alkyl triacrylates and tetraacrylates such as trimethylol propane triacrylate and pentaerythritol tetraacrylate; monoethylenically unsaturated aromatic ketones such as 4-acryloxybenzophenone; and mixtures thereof. In one embodiment, the copolymerizable crosslinking agent is 1,6-hexanediol diacrylate.

Post-additive crosslinking agents may also be used. Examples of post-additive crosslinking agents include but are not limited to multifunctional aziridine amides such as 1,1'-(1,3-phenylenedicarbonyl)bis[2-methyl aziridine], 2,2,4-trimethyladipoyl bis [2-ethyl aziridine], 1, 1'-azelaoyl bis [2-methyl aziridine], and 2,4,6-tris(2-ethyl-1-aziridinyl)-1,3,5 triazine; and metal ion crosslinkers such as copper, zinc, zirconium, and chromium. In one embodiment, the metal ion crosslinkers are chosen from chelated esters of ortho-titanic acid sold under the tradename TYZOR and commercially available from the E.I. du Pont de Nemours Co. In another embodiment, the TYZOR is TYZOR AA, which is titanium acetyl acetonate.

WO 02/09664

PCT/00/161568

Crosslinking agents, when used, comprise up to about 10 parts by weight, typically about 0.1 to about 2 parts by weight of the copolymerizable emulsion mixture based on 100 parts by weight of the (a) and (b) monomers and the co-polymerizable monomer, when present.

- 5 Water-soluble and oil-soluble initiators useful in preparing the acrylic emulsions of the present invention are initiators that, on exposure to heat, generate free-radicals which initiate (co)polymerization of the n-butyl acrylate monomers, hydroxyalkyl (meth)acrylate monomers, and optional comonomer and crosslinking agent components. In one embodiment, water soluble initiators are preferred.
- 10 Suitable water-soluble initiators include but are not limited to those chosen from potassium persulfate, ammonium persulfate, sodium persulfate, and mixtures thereof; oxidation-reduction initiators such as the reaction product of the above-mentioned persulfates and reducing agents such as those chosen from sodium metabisulfite and sodium bisulfite; and 4,4'-azobis(4-cyanopentanoic acid) and its soluble salts (e.g.,
- 15 sodium, potassium). In another embodiment, the water-soluble initiator is potassium persulfate.

- Suitable oil-soluble initiators include but are not limited to those chosen from azo compounds such as VAZO 64 (2,2'-azobis(isobutyronitrile) and VAZO 52 (2,2'-azobis(2,4-dimethylpentanenitrile)), both available from E.I. du Pont de Nemours
- 20 Co.; and peroxides such as benzoyl peroxide, lauroyl peroxide, and mixtures thereof. In one embodiment, the oil-soluble thermal initiator is (2,2'-azobis(isobutyronitrile)).

WO 02/09456

PCT/IB01/01568

When used, initiators may comprise from about 0.05 to about 1 part by weight, also about 0.1 to about 0.5 part by weight based on 100 parts by weight of the total copolymerizable mixture

The copolymerizable mixture may optionally further comprise a chain transfer agent. Examples of useful chain transfer agents include but are not limited to those chosen from carbon tetrabromide, alcohols, mercaptans, and mixtures thereof. In one embodiment, the chain transfer agent is chosen from isooctylthioglycolate and carbon tetrabromide. The emulsion mixture may further comprise up to about 0.5 parts by weight of a chain transfer agent, typically about 0.01 weight percent to about 0.5 parts by weight, if used, also about 0.05 parts by weight to about 0.2 parts by weight, based upon 100 parts by weight of the total copolymerizable mixture.

Polymerization via emulsion techniques may require the presence of an emulsifier (which may also be called an emulsifying agent or a surfactant). Useful emulsifiers for the present invention include those chosen from anionic surfactants, nonionic surfactants, and mixtures thereof.

Useful anionic surfactants include but are not limited to those whose molecular structure includes at least one hydrophobic moiety chosen from about C6 - to about C12 -alkyl, alkylaryl, and/or alkenyl groups and at least one anionic group chosen from sulfates, sulfonates, phosphates, polyoxyethylene sulfates, polyoxyethylene sulfonates, polyoxyethylene phosphates, and the like, and the salts of such groups. Said salts are chosen from alkali metal salts, ammonium salts, tertiary amino salts,

WO 02/09656

PCT/IB99/01568

and the like. Representative commercial examples of useful anionic surfactants include sodium lauryl sulfates, available from Stepan Chemical Co. as POLYSTEP B-3; sodium lauryl ether sulfates, available from Stepan Chemical Co. as POLYSTEP B-12; sodium dodecyl benzene sulfonates, available from Rhone-Poulenc as SIPONATE DS-10; and alkylene polyalkoxy ammonium sulfates, available from PPG Industries as MAZON SAM-211.

Useful nonionic surfactants include but are not limited to those whose molecular structure comprises a condensation product of an organic aliphatic or alkyl aromatic hydrophobic moiety with a hydrophilic alkylene oxide such as ethylene oxide. The HLB (Hydrophilic-Lipophilic Balance) of useful nonionic surfactants is about 10 or greater, also from about 10 to about 20. The HLB of a surfactant is an expression of the balance of the size and strength of the hydrophilic (water-loving or polar) groups and the lipophilic (oil-loving or non-polar) groups of the surfactant. Commercial examples of nonionic surfactants useful in the present invention include but are not limited to nonylphenoxy or octylphenoxy poly(ethyleneoxy) ethanols available from Rhone-Poulenc as the IGEPAL CA or CO series, respectively; C11-C15 secondary-alcohol ethoxylates available from Union Carbide as the TERGITOL 15-S series; and polyoxyethylene sorbitan fatty acid esters available from ICI Chemicals as the TWEEN series of surfactants.

In one embodiment, the emulsion polymerization of this invention is carried out in the presence of anionic surfactant(s). A useful range of emulsifier concentration is

WO 02/04646

PCT/IB91/01568

from about 0.5 to about 8 weight percent, preferably from about 1 to about 5 weight percent, based on the total weight of all monomers.

The acrylic emulsions of the invention may also contain one or more conventional additives. Preferred additives include plasticizers, dyes, fillers, antioxidants, and UV stabilizers. Such additives can be used if they do not adversely affect the reshapeable properties of the composition.

In one embodiment, the acrylic emulsions of the present invention are prepared by a semi-continuous emulsion polymerization process. In the process, a flask is charged with a seed monomer mixture comprising deionized (DI) water, surfactant, n-butyl acrylate monomers, hydroxyalkyl (meth)acrylate (b) monomers, and the optional components such as co-polymerizable monomers, polyfunctional crosslinking agents, chain transfer agents, pH modifiers, and other additives. The mixture is stirred and heated under an inert atmosphere such as a nitrogen blanket. When the mixture has reached induction temperature, typically about 50 °C to about 70 °C, the first initiator is added to initiate the polymerization and the reaction is allowed to exotherm. After the seed reaction is completed, the batch temperature is then raised to the feed reaction temperature, about 70 °C to about 85 °C. At the feed reaction temperature, the monomer pre-emulsion comprising DI water, surfactant, n-butyl acrylate monomers, hydroxyalkyl (meth)acrylate (b) monomers, and the optional components such as co-polymerizable monomers, polyfunctional crosslinking agents, chain transfer agents, and other additives is added to the stirred

WO 02/04546

PCT/JP01/01568

flask over a period of time, typically 2 to 4 hours, while the temperature is maintained. At end of the feed reaction, the second initiator charge, if used, is added to the reaction to further reduce residual monomers in the latex. After an additional hour of heating, the mixture is cooled to room temperature (about 23 °C.) and the latex is collected for evaluation.

The pH of the latex prepared using this method is typically about 2 to about 3. The acidity of the latex can be modified following latex formation using a pH modifier such as a basic solution (e.g., solutions of sodium hydroxide, ammonium hydroxide and the like) or buffer solutions (e.g., sodium bicarbonate and the like), to less acidic levels. In one embodiment, the pH is 7 or less. In another embodiment, the pH is in the range of 2 to 6.

In one embodiment of the invention, the acrylic polymers may be neutralized in the emulsion and/or the composition. Suitable neutralizing agents may be chosen from organic, inorganic, and organomineral bases, such as amino methyl propanols, sodium and potassium hydroxides, primary, secondary and tertiary amines, ammoniacs, derivatives thereof, and combinations thereof.

An embodiment of the invention provides a reshapable hair styling composition comprising, in a cosmetic vehicle suitable for hair, at least one emulsion comprising at least one acrylic polymer, leading to a styling material following application to the fibers and drying.

WO 02/09456

PCT/IB01/01568

It is a further subject of the invention to provide a method for treating hair, characterized in that the composition according to the invention is applied to the hair before, during, or after the shaping of the hairstyle.

In another embodiment of the invention, the acrylic has a glass transition temperature (T_g) ranging from about -100 to about 15°C. According to the present invention, the T_g of the acrylic is obtained following the application of the acrylic emulsion to a substrate and drying. The glass transition temperature is determined by the Differential Scanning Calorimetric method (DSC).

The composition according to the invention may comprise at least one other constituent, which is conventional in cosmetics, chosen from preservatives; 10 perfumes; UV filters; active haircare agents; plasticizers; anionic, cationic, amphoteric, nonionic, and zwitterionic surfactants; hair conditioning agents such as silicone fluids, fatty esters, fatty alcohol, long chain hydrocarbons, emollients, lubricants, and penetrants such as lanolin compounds, protein hydrolysates, and 15 other protein derivatives; anionic, cationic, amphoteric, nonionic, and zwitterionic polymers; dyes; tints; bleaches; reducing agents; pH adjusting agents; sunscreens; preservatives; thickening agents; and perfumes.

The appropriate cosmetically acceptable vehicle is adapted to the method of application selected. The vehicle preferably comprises an appropriate solvent to 20 which may be added additives such as gelling agents, foaming agents, and silicones.

WO 02/09654

PCT/JP01/01568

It is understood that the person skilled in the art will know how to choose the additional constituents and their amount in the composition according to the invention, such as the constituents of the vehicle, so as not to adversely affect or substantially affect its reshapable hair styling properties.

5 The compositions according to the invention can be provided in any form known from the prior art, which is appropriate for their application to the hair, including in the form of a vaporizable composition, moussa, gel, or lotion.

 The composition may be in any of the conventional form including, but not limited to, shampoos, hair rinses, permanent waving compositions, waving
10 compositions, hair dye compositions, hair straightening compositions, hair fixing products, hair styling gel products, products to use before or after a hair dye treatment, products to use before or after a permanent waving treatment, hair straightening compositions, products to use before or after a hair straightening treatment, and fixing foams.

15 The composition according to the invention may be vaporizable, for example by a pump, or may be a pressurized aerosol composition. It may be vaporizable by a dispensing valve controlled by a dispensing head, which in turn comprises a nozzle, which vaporizes the aerosol composition. A vaporizable composition according to the invention comprises an appropriate solvent. Advantageously, the appropriate solvent
20 comprises at least one solvent chosen from water and lower alcohols. In accordance

WO 02/09656

PCT/IB01/01568

with the invention, the term lower alcohol means a C1-C4 aliphatic alcohol, preferably ethanol.

When the vaporizable composition according to the invention is an aerosol composition, it additionally comprises an appropriate amount of propellant. The propellant comprises compressed or liquefied gases, which are normally employed for the preparation of aerosol compositions. Suitable gasses include compressed air, carbon dioxide, nitrogen, and gases, which are soluble or otherwise in the composition, such as dimethyl ether, fluorinated or non-fluorinated hydrocarbons, and mixtures thereof.

10 The present invention additionally provides an aerosol device comprising a vessel comprising an aerosol composition, which comprises on the one hand a liquid phase (or juice) comprising at least one hair styling material as described above in an appropriate medium and on the other hand a propellant, and a dispenser for dispensing said aerosol composition.

15 The present invention additionally provides a method of treating keratinous fibers, especially hair, in which the composition according to the invention as defined above is applied to the hair before, during, or after the shaping of the hairstyle.

The compositions according to the invention can be rinsed off or not rinsed off the hair.

WO 02/09646

PCT/IB98/01568

The present invention additionally provides the use of a composition as defined above in, or for the preparation of, a cosmetic reshapable hair styling formulation.

The composition according to the invention can be provided in any form known from the prior art, which is appropriate for their application to the hair, including in the form of a vaporizable composition, a mousse, a gel, or a lotion.

The determination of whether an acrylic emulsion can provide a reshapable hair styling composition can be determined by an *in vivo* test. Specifically, a composition is prepared comprising the acrylic emulsion and a cosmetically acceptable medium. The medium may be chosen, for example, from water, lower alcohols such as ethanol, and mixtures thereof. The composition typically comprises from about 1% to about 12% by weight active material. The compositions may be in any form noted above, including lotions.

Where the composition is in the form of a lotion, for example, the *in vivo* test proceeds as follows. The hair of the model is washed and then divided into two symmetrical portions, the right and the left sides. The composition is applied to one side of the head of the model, while a reference composition is applied to the other side of the head. The reference composition may, for example, be chosen from water, an existing commercial product, or another composition under study. The hairdresser dries and styles both sides of the head. The two sides of the head are separately evaluated for the styling effect, the cosmetic properties, and the reshapable

WO 02/04566

PCT/IB01/01568

effect. For example, once dried, the hair is brushed in different directions to remove the original styling. The hair is then brushed to restore the original styling. The process of removing the styling, restoring the styling, and evaluating the success of restoring the styling is repeated at least one more time to determine whether the composition is a reshapable hair styling composition. A reshapable hair styling composition permits (1) the original hair styling to be restored after brushing and (2) the creation of a new hair styling after brushing, which may also be restored after brushing. If the composition to be evaluated is in another form, such as a shampoo or conditioner, the *in vivo* test can be appropriately modified by one skilled in the art.

10 It is understood that the person skilled in the art would recognize that not all formulations would provide reshapable effect for all hair types during *in vivo* testing and will know how to formulate and evaluate reshapable hair styling composition in view of the various hair parameters, such as length (short versus long), diameter (thin versus thick), structure (curly versus straight), condition (oily, dry, or normal); and
15 whether the hair is colored, bleached, permed, or straightened. Thus, *in vivo* testing may require testing on 10-20 different individuals.

The invention may be understood more clearly with the aid of the non limiting examples which follow, and which constitute an advantageous embodiment of the compositions in accordance with the invention.

20

EXAMPLES

WO 02/04646

PCT/IB01/01568

Hair compositions according to the invention were produced with different acrylic emulsions.

1) Preparation of the acrylic emulsions:

5 Example 1:

38.40 grams of n-butyl acrylate (BA), 7.68 grams of 2-hydroxyethyl acrylate (HEA), 5.12 grams of methyl methacrylate (MMA), 374 grams of DI water and 0.5 gram of RHODACAL DS- 10 (sodium dodecyl benzene sulfonate surfactant commercially available from Rhone- Poulenc) were added to a 2000 ml reactor. This mixture was stirred under nitrogen and degassed 4 times. The temperature was raised to 60 °C and 1.29 grams of potassium persulfate initiator was added. The reaction mixture was then heated to 70 °C and maintained at this temperature for 20 min. to complete the seed reaction. The reaction temperature was further increased to 80 °C. At 80 °C, a pre-emulsified monomer mixture was fed into the reactor for 2 hours. This pre-emulsified mixture contained 345.6 grams of BA, 69.12 grams of HEA, 46.08 grams of MMA, 208 grams of DI water and 5.29 grams of RHODACAL DS-10. After the feeding of the monomer mixture, the reaction was continued at 80 °C for another 60 min.

20 Example 2:

WO 02/04646

PCT/IB01/01568

To a 2000ml reactor was added 37.0 grams of n-butyl acrylate (BA), 7.68 grams of 2-hydroxyethyl acrylate (HEA), 10.24 grams of methyl methacrylate (MMA), 374 grams of DI water and 0.5 gram of RHODACAL DS- 10 (sodium dodecyl benzene sulfonate surfactant commercially available from Rhone- Poulenc). This mixture was stirred under nitrogen and degassed 4 times. The temperature was raised to 60 °C and 1.29 grams of potassium persulfate initiator was added. The reaction mixture was then heated to 70 °C and maintained at this temperature for 20 min. to complete the seed reaction. The reaction temperature was further increased to 80 °C. At 80 °C, a pre-emulsified monomer mixture was fed into the reactor for 2 hours. This pre-emulsified mixture contained 295.6 grams of BA, 69.12 grams of HEA, 92.16 grams of MMA, 208 grams of DI water and 5.29 grams of RHODACAL DS-10. After the feeding of the monomer mixture, the reaction was continued at 80 °C for another 60 min.

2) Preparation of the hair styling compositions

Four hair styling compositions in accordance with the invention in the form of a mousse or lotion were prepared using the components and amounts in weight percent listed hereafter. The testing was conducted on several models with one part of the head receiving one of the two reference compositions and the other side of the head receiving the tested composition. The compositions were applied to wet hair

WO 02/0456

PCT/IB91/01568

after shampooing. In some instances, the composition was rinsed off after application. The hair was then dried, brushed, and evaluated.

Reference 1:

AQ 1350 4 % active material

5 Ethanol 20 %

Water qsp 100 %

Reference 2:

Water 100%

10 Formulation A:

Example 1 4 % active material

Water qsp 100 %

Formulation A and Reference 1 were not rinsed off after application.

15 Formulation A imparted very good hairstyling and reshapable effect much better than the reference with good cosmetic properties (soft hair with good touch).

Formulation B:

Example 2 8 % active material

Water qsp 100 %

20 Formulation B and Reference 2 were rinsed off after application. Formulation B imparted good hairstyling and reshapable effect better than the reference with very good cosmetic properties (soft hair with good touch).

WO 02/09466

PCT/IB01/01568

Formulation C:

Example 1 8 % active material
Water qsp 100 %

Formulation C and Reference 1 were rinsed off after application. Formulation

- 5 C imparted very good hairstyling and reshapeable effect much better than the reference with very good cosmetic properties (soft hair with good touch).

Formulation D:

Example 1 1 % active material
Water qsp 100 %

- 10 Formulation D and Reference 1 were not rinsed off after application.
Formulation D imparted very good reshapeable effect much better than the reference with very good cosmetic properties (soft hair with good touch).

WO 02/04566

PCT/IB01/01568

What is claimed is:

1. A reshapable hair styling composition comprising, in a cosmetic vehicle appropriate for hair, at least one acrylic polymer comprising: (a) units derived from n-butyl acrylate monomers and (b) units derived from at least one monomer chosen
5 from 2-hydroxy ethyl acrylate, 2-hydroxy ethyl methacrylate, and hydroxy propyl acrylate monomers, wherein said composition provides a reshapable effect.
2. A reshapable hair styling composition according to claim 1 comprising, in a cosmetic vehicle appropriate for hair, at least one emulsion comprising at least one acrylic polymer comprising: (a) units derived from n-butyl acrylate monomers and
10 (b) units derived from at least one monomer chosen from 2-hydroxy ethyl acrylate, 2-hydroxy ethyl methacrylate, and hydroxy propyl acrylate monomers, wherein said composition provides a reshapable effect.
3. The composition according to claim 1 or 2, further comprising at least one additional polymer.
- 15 4. The composition according to claim 3, wherein said at least one additional polymer is chosen from anionic, cationic, amphoteric, nonionic, and zwitterionic polymers.
5. The composition according to claim 1 or 2, wherein the (a) units are present in an amount about 50 to about 90% by weight of the polymer and the (b)
20 units are present in an amount about 10 to about 50% by weight of the polymer.

WO 02/04566

PCT/IB01/01568

6. The composition according to claim 1 or 2, wherein said at least one acrylic polymer further comprises units derived from at least one co-polymerizable monomer.
7. The composition according to claim 6, wherein said at least one co-polymerizable monomer is chosen from (i) alkylacrylate monomers, (ii) polar monomers, and (iii) ethylenically unsaturated free radically polymerizable monomers.
8. The composition according to claim 6, wherein units derived from at least one co-polymerizable monomer are present in an amount up to about 50% by weight of the polymer.
9. The composition according to claim 2, wherein said at least one emulsion further comprises at least one polyfunctional cross-linking agent.
10. The composition according to claim 2, wherein said at least one acrylic emulsion has a pH less than or equal to 7.
11. The composition according to claim 2, wherein said at least one acrylic emulsion has a Tg ranging from about -100 to about 15°C.
12. The composition according to claim 1 or 2, further comprising at least one other constituent, which is conventional in cosmetics, chosen from preservatives, perfumes, UV filters, active haircare agents, plasticizers, anionic, cationic, amphoteric, nonionic, and zwitterionic surfactants, hair conditioning agents such as silicone fluids, fatty esters, fatty alcohol, long chain hydrocarbons, emollients, lubricants, and penetrants such as lanolin compounds, protein hydrolysates, and

WO 02/04656

PCT/881/01568

other protein derivatives, dyes, tints, bleaches, reducing agents, pH adjusting agents, sunscreens, preservatives, thickening agents, and perfumes.

13. An aerosol device comprising a vessel, which comprises (i) an aerosol composition, which comprises a liquid phase comprising at least one composition according to anyone of the preceding claims, wherein said composition provides a reshapable effect;
and at least one propellant, and (ii) a dispenser.

14. A method of cosmetically treating hair, comprising the application of a composition according to anyone of the preceding claims 1 to 12, wherein said composition provides a reshapable effect;
to the hair before, during, or after the shaping of the hairstyle.

【国際公開パンフレット（コレクトバージョン）】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

CORRECTED VERSION

(13) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
7 February 2002 (07.02.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/09656 A2

- (51) International Patent Classification: A61K 7/00
 (21) International Application Number: PCT/IB01/01568
 (22) International Filing Date: 12 July 2001 (12.07.2001)
 (25) Filing Language: English
 (26) Publication Language: English
 (30) Priority Date: 09/27/00 27 July 2000 (27.07.2000) US
 (71) Applicant: L'OREAL, (FR/FR) 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR)
 (72) Inventors: ROLLAT-CORYOL, Isabelle; 9, rue Marcel Renault, F-75017 Paris (FR); SARATIN, Henri; 14, rue de Coussay, F-91570 Bricy (FR)
 (74) Agent: BOURDILLAT, Françoise; L'Oréal S.A., rue Bertrand Stachet, F-92385 Cligny Cedex (FR)
 (81) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, FR, GB, GR, GU, HK, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
 (84) Designated States (regional): ARIPO patent (GM, GN, HE, LS, MW, MZ, SU, SZ, TZ, UG, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, ND, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
 Published: without international search report and to be republished upon receipt of that report
 (48) Date of publication of this corrected version: 30 May 2002
 (15) Information about Correction: see PCT Gazette No. 22/2002 of 30 May 2002, Section II
 For more-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

WO 02/09656 A2

(54) Title: KESHAPEABLE HAIR STYLING COMPOSITION COMPRISING ACRYLIC EMULSIONS

(57) Abstract: A reshapeable hair styling composition comprising, in a cosmetic vehicle appropriate for hair, at least one emulsion comprising at least one acrylic polymer comprising: (a) units derived from n-butyl acrylate monomers and (b) units derived from at least one monomer chosen from 2-hydroxy ethyl acrylate, 2-hydroxy ethyl methacrylate, and hydroxy propyl acrylate monomers.

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/009656 A3

- | | | |
|---|---------------------------|---|
| (51) International Patent Classification: | A61K 7/11, 7/00, 7/00 | GR, HU, IT, D, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LI, LU, LT, LV, LI, LU, MA, MD, MG, MK, MN, MX, MY, MZ, NO, NZ, PL, PT, RU, SD, SE, SG, SI, SL, TJ, TR, TZ, TZ, UG, UG, UG, VN, YU, ZA, ZW. |
| (11) International Application Number: | A/14801A/1481 | |
| (22) International Filing Date: | 12 July 2001 (12.07.2001) | (84) Designated States (epistemic): AE, AG, AL, AM, AT, AU, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LI, LU, LT, LV, LI, LU, MA, MD, MG, MK, MN, MX, MY, MZ, NO, NZ, PL, PT, RU, SD, SE, SG, SI, SL, TJ, TR, TZ, TZ, UG, UG, UG, VN, YU, ZA, ZW. |
| (25) Filing Language: | English | |
| (26) Publication Language: | English | |
| (30) Priority Data: | 27 July 2000 (27.07.2000) | Published: with international search report |
| (71) Applicant: BUREAU D'ETUDE, 14, rue Royale, 1079 Brussels (BE) | | before the expiration of the same time for amending the claims and to be republished in the event of receipt of amendments |
| (72) Inventor: BOURDEAU, CORVILLON, Isabelle; 9, rue Marcel Reymond, 10707 Paris (FR); SABBATIN, Henri; 14, rue du Commerce, 1-01200 Orleans (FR) | | (85) Date of publication of the international search report: 28 August 2003 |
| (74) Agent: BOURDEAU, Françoise; L'Oréal P. L., rue de la République, 1-97545 Clécy Cedex (FR) | | (15) Information about Correction: Previous Correction: max PCT Chapter No. 22/2002 of 30 May 2002, Section D. |
| (81) Designated States (epistemic): AG, AL, AM, AT, AU, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LI, LU, LT, LV, LI, LU, MA, MD, MG, MK, MN, MX, MY, MZ, NO, NZ, PL, PT, RU, SD, SE, SG, SI, SL, TJ, TR, TZ, TZ, UG, UG, UG, VN, YU, ZA, ZW. | | For two-letter code and other abbreviations, refer to the "Guidelines for Symbols and Abbreviations" appearing on the beginning of each regular issue of the PCT Gazette. |

WO 02/009656 A3

(54) Title: RESHAPEABLE HAIR STYLING COMPOSITION COMPRISING ACRYLIC EMULSIONS

(57) Abstract: A reshapeable hair styling composition comprising, in a cosmetic vehicle appropriate for hair, at least one emulsion comprising at least one acrylic polymer comprising: (a) units derived from *m*-butyl acrylate monomers and (b) units derived from at least one monomer chosen from 2-hydroxy ethyl acrylate, 2-hydroxy ethyl methacrylate, and hydroxy propyl acrylate monomers.

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Best Application No. PC/18 01/01568
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 A61K7/11 A61K7/06 A61K7/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Keyword classification system followed by classification symbols IPC 7 A61K		
Documentation searched or at least minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
(Excluded) are those consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Classification of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 985 405 A (ROHM & HAAS) 15 March 2000 (2000-03-15) paragraphs 0041, 0043; claim 1; examples 1, 1A	1-8, 12, 13
A	US 5 919 439 A (TORGERSON PETER MARTE ET AL) 6 July 1999 (1999-07-06) column 23, line 36 - line 38; claims 1, 7, 13; examples XVIII, XXI column 29, line 24 - line 31	1, 6-13
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation or box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Excluded categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "C" early document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubt on priority, claimed or which is cited to establish the publication date of another document or other special reason (see search report) "Y" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "X" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principles of theory underlying the invention "P" document of particular relevance; the claimed invention cannot be distinguished therefrom or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "T" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is considered with one or more other such documents, each combination being obvious to a person skilled in the art "S" document number of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
12 July 2002		19/07/2002
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. Box 29116, München 2 NL - 5200 HW Rijswijk Tel. (+41-71) 340 2040, Telex 51 6311 epo NL Fax (+41-71) 340 2018		Authorized officer Angiolini, D

Form PCT/ISA/216 (second sheet) July 2002

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
 Information on patent family members

Serial Application No.
 PC 1/18 01/01568

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
EP 0985405	A	15-03-2000	BR 9904124 A CN 1247737 A EP 0985405 A2 JP 2000086470 A US 6214328 B1	26-09-2000 22-03-2000 15-03-2000 28-03-2000 10-04-2001
US 5919439	A	06-07-1999	US 5622694 A AT 193309 T AU 700401 B2 AU 7630994 A BR 9407560 A CA 2169091 A1 CN 1133603 A CZ 9600529 A3 DE 69424673 D1 DE 69424673 T2 EP 0715638 A1 ES 2145836 T3 GR 3033501 T3 HU 73651 A2 JP 3027193 B2 JP 9501728 T NO 960682 A PT 715638 T SG 52692 A1 TR 27992 A WO 9506078 A1 AT 185578 T AU 700868 B2 AU 7560094 A BR 9407627 A CA 2169087 A1 CN 1133604 A CZ 9600528 A3 DE 69421188 D1 DE 69421188 T2 DK 715637 T3 EP 0715637 T3 ES 2136739 T3 GR 3031982 T3 HK 1C13065 A1 HU 73653 A2 JP 9501729 T NO 960681 A SG 52691 A1 TR 27984 A WO 9506079 A1 US 5916547 A	22-04-1997 15-06-2000 07-01-1999 21-03-1995 31-12-1996 02-03-1995 16-10-1996 12-06-1996 29-06-2000 01-02-2001 12-06-1996 16-07-2000 29-09-2000 30-09-1996 27-03-2000 18-02-1997 22-04-1996 31-10-2000 28-09-1998 13-11-1995 02-03-1995 15-10-1999 14-01-1999 21-03-1995 21-01-1997 02-03-1995 16-10-1996 12-06-1996 18-11-1999 25-05-2000 27-12-1999 12-06-1996 01-12-1999 31-03-2000 01-09-2000 30-09-1996 18-02-1997 23-04-1996 28-09-1998 13-11-1995 02-03-1995 29-06-1999

Form PCT/ISA210 (patent family search) July 2002

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, S, D, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW

(74)代理人 100107836

弁理士 西 和哉

(74)代理人 100108453

弁理士 村山 靖彦

(74)代理人 100110364

弁理士 実広 信哉

(72)発明者 イサベル・ロラー・コルホル

フランス・F-75017・パリ・リュ・マルセル・ルノー・9

(72)発明者 アンリ・サマン

フランス・F-91570・ビエウル・リュ・デュ・コトール・14

Fターム(参考) 4C083 AC011 AC102 AD091 AD092 AD511 BB32 BB33 BB34 BB35 BB41

BB44 BB46 BB48 BB51 CC32 DD08 DD47

4J002 BG041 BG072 GC00 HA07